

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-056164

(43)Date of publication of application : 22.05.1978

(51)Int.Cl.

B01D 53/34  
//  
B01J 23/10  
B01J 23/14  
B01J 23/16  
B01J 23/38  
B01J 23/70  
B01J 23/76  
C01B 21/02

(21)Application number : 51-131490

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 01.11.1976

(72)Inventor : UCHIDA MITSUO  
OKANO TAKESHI  
MATSUSHITA KUNICHI  
OGURI YASUO  
SAITO JUNJI  
KANEKO TAKAO

(54) DECOMPOSING METHOD FOR NITROGEN OXIDES BY CATALYTIC REDUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable NO<sub>x</sub> to be decomposed effectively by reduction even in the coexistence of SO<sub>x</sub>, by contacting the gas containing NO<sub>x</sub> with the catalyst obtained by supporting more than one kind out metals of the 1B group, the 5A group, etc. of the periodic table, lanthanoid and Sn with the carrier consisting of calcium silicate as the main component, in the presence of O<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭53-56164

⑫Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑬日本分類

庁内整理番号

⑭公開 昭和53年(1978)5月22日

B 01 D 53/34 #

1 0 7

13(7) A 11

7305-4A

B 01 J 23/10

13(9) G 111

6703-4A

B 01 J 23/14

13(9) G 112

6703-4A

B 01 J 23/16

13(9) G 113

6703-4A

B 01 J 23/38

14 D 12

6579-41

B 01 J 23/70

B 01 J 23/76

C 01 B 21/02

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯窒素酸化物の接触還元分解法

横浜市緑区長津田町3016番1号

⑰特 願 B51-131490

⑰発 明 者 小栗康生

⑰出 願 B51(1976)11月1日

東京都世田谷区豪徳寺一丁目5番4号

⑰発 明 者 内田光夫

⑰出 願 人 三菱化成工業株式会社

町田市つくし野一丁目9番7号

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

同

岡野毅

⑰代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

町田市能ヶ谷町1463番地2号

同

松下薫一

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

窒素酸化物の接触還元分解法

2 特許請求の範囲

- (1) 窒素酸化物を含有するガスを酸素及びアンモニアの存在下、200〜400℃の温度で触媒と接触させることにより該ガス中の窒素酸化物を還元分解する方法において、該還元剤を主成分とする担体に周期律表のB族、3A族、4A族、5A族及び6A族の金属並びにランタノイド及び錳より成る群から選ばれた少なくとも一種を担持してなる触媒を用いることを特徴とする窒素酸化物の接触還元分解法。

3 発明の詳細な説明

本発明は窒素酸化物の接触還元分解法に関するものであり、更に詳しくは、ボイラー、内燃機関、コークス炉、焼結炉等から排出される酸化窒素、二酸化窒素等の窒素酸化物(以下、NOxと書く)を含有し、場合によつては炭酸

化物(以下、COxと書く)をも含有するガス中のNOxを接触還元分解する方法に関するものである。

NOxは人体に害を及ぼすものであり、光化学スモッグの原因物質にもなっているため、NOxの除去方法については近年活発に研究が行われており、現在までに種々の方法が知られている。なかでも、アンモニアを還元剤とする還元分解方法は、触媒濃度が高い場合でも極めて選択的にNOxと反応するので有利な方法である。この方法における有効な触媒としては、白金、銅、鉄、クロム、マンガン、バナジウム、タンゲステン、モリブデン、錳、セリウムなどが挙げられ、これらの金属、酸化物、硫酸塩等を単独に又は混合してアルミナ等の担体に担持させるか又はこれらの化合物をそのまま成形して用いるなどの方法が知られている。

一般に、前記の金属、金属酸化物又は金属硫酸塩をそのまま成形して使用することは、触媒活性及び経済性のいずれの点においても有利な

方法ではなく、通常はアルミナ等の担体に担持して使用される。しかし、燃焼排ガス中には、多くの場合NOxとともにNOxが含有されており、且つ80x除去法として活性炭も広く行なわれている。従って脱窒素における脱窒条件は脱硝の際の脱窒条件よりも低い。脱硝処理を脱窒処理に先立って行なうことが要求される。この場合は、80x共存下でNOxの除去を行なうことになるのであるが、従来使用されている担体は80xの作用により劣化するものが多く、使用中に徐々に強度が低下したり、活性が低下したりするなど今一つ実用性に乏しい欠点がある。

本発明者らはかかる実情に鑑み、NOx及び80xの双方を含有する排ガス中のNOxをアンモニアにより還元分解するに有効な触媒について種々検討した結果、触媒担体として遊離カルシウムを主成分とする担体を使用することにより、80x共存下においても極めて有効にNOxをアンモニアによって還元分解し得ることを見出し本発明を完成したものである。

(3)

即ち、本発明はNOxを含有するガスを、酸素及びアンモニアの存在下、200~600℃の温度で触媒と接触させることにより該ガス中のNOxを還元分解する方法において、遊離カルシウムを主成分とする担体に周期律表のB族、FA族、4A族、7A族及び8族の金属並びにランタノイド及び錳から成る群から選ばれる少くとも1種を担持してなる触媒を用いることを要旨としており、特に該ガス中に80xが共存する場合に有利である。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、触媒担体として遊離カルシウムを主成分とする担体を使用される。遊離カルシウムには水和物及び無水物があるが、それぞれ更に多くの種類に分れている。その詳細については、例えばH. F. W. Taylor, Chemistry of Cements 189 (1962), 光田武, セラミクス 144-178 (1974)などに記載されている。これらの化合物はいずれも本発明方法において触媒担体として使用し得るが、合成上の観点か

(4)

ら、水和物としてはトバモライト、ノボライト及びこれらの混合物、或はOBR (I) 及びOBR (II) が無水物としてはCaO、Ca<sub>2</sub>O及びワラストナイトが好ましく使用される。

これらの遊離カルシウムの成形体を得る方法としては、例えば、遊離原料及び石灰質原料を、必要に応じてこれに石膏、ガラス繊維、岩綿等の補強繊維を添加して、水の存在下に混合してスラリーとし、加熱してゲル化させる。次いで圧縮成形、抄造成形或は湿粉に圧縮する等の任意の方法で成形したのち、オートクレープ養生する方法がある。また遊離原料及び石灰質原料を含む水性スラリーを加圧下に加熱して水無炭酸により遊離カルシウム水和物結晶のスラリーを生成させ、次いで焼成したような補強繊維を必要に応じて混入し、成形乾燥する方法によることもできる。また、担体中には主成分である遊離カルシウムの他に、シリカ、アルミナ、シリカ、アルミナ、ケイソウ土、チタニア、ジルコニア等が含まれていてもよい。これらの成分を、

担体成形前に遊離カルシウムに添加し、しかる後成形しても、担体成形後表面をコーティングしてもよい。

本発明方法においては、触媒担体は、粒状、球状、ペレット状、棒状、板状、パイプ状、ハネカム状など任意の形状で用いることができる。遊離カルシウムを主成分とする触媒担体が80xが存在する条件下で有効に使用される理由は、遊離カルシウムの一部は80xの作用により1型無水石膏及び無定形シリカに変化するが、かかる化学的変化にもかかわらず、成形体の形状及び強度が実質的に不変であるという特性によるものである。

本発明方法において、上記担体に担持される触媒成分は周期律表のB族、FA族、4A族、7A族及び8族の金属並びにランタノイド及び錳より成る群から選ばれる少くとも1種であり、特に、銅、錳、バナジウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、白金、鉄及びセリウムが好ましい。これらの金属のうち、白金

(5)

は金属状態で、その他の金属は、通常、酸化物又は難燃性の形態で担持して使用される。担持量は、白金の場合、0.01〜3重量%、その他の金属の場合、1〜10重量%とするのが好ましい。

これらの触媒成分の担体への担持は、通常の担持方法によつて行なうことができる。例えば、前記の触媒成分の可溶性塩を少くとも1種含有する水溶液を調製し、該水溶液中に担体を浸漬する方法、該水溶液を担体に吹きつけるスプレー法、或はローラーを用いて該水溶液を担体に塗布する方法などが挙げられる。

触媒成分を担持した担体は、乾燥後、必要に応じて還元処理を行なつたり、適当な温度で熱処理し、触媒成分を金属状態又は酸化物に変換して触媒として使用してもよい。

本発明を実施するにあたり、使用されるアンモニアの量は、 $\text{NOx}$ を $\text{H}_2$ にまで分解する程度理論量以上であることが好ましく、通常ガス中の $\text{NOx}$ に対し0.4モル以上2モル比程度の量が使

用される。

また、本発明で使用する触媒の有効な活性は、0.5容量%以上の酸素の存在下で現われる。酸素の不存在下或は0.5容量%以下の酸素の存在下においても触媒はある程度の活性を示すが、活性発現の程度が低いため実用ではない。一般的に酸素濃度が高い程が高活性ではあるが、1.0容量%以上になると濃度増加に伴う活性増大は認められまい。

本発明方法を効果的に実施するに適した温度範囲は300℃〜600℃であり、空間速度は500〜100,000  $\text{hr}^{-1}$  好ましくは1,000〜60,000  $\text{hr}^{-1}$  である。

以上、説明したように本発明方法は $\text{NOx}$ を含有しないガス中の $\text{NOx}$ を還元分解する場合のみならず、 $\text{NOx}$ 及び $\text{NOx}$ を共に含有するガス中の $\text{NOx}$ を還元分解する際に特に有利に適用することが可能であり、実用範囲が極めて広く工業上非常に有利である。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明

するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、 $\text{NOx}$ 濃度は無水製作所製 $\text{O}_2$  201型化学発光式 $\text{NOx}$ メーターを用いて測定した。

実施例1

珪藻土 (810; 87.2%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 6.1%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1.5%,  $\text{CaO}$ ; 0.2%,  $\text{MgO}$ ; 0.5%, 燃焼損失; 3.0%) \* 3重量部、工業用生石灰 \* 3重量部、アセチル石綿 / 0.1重量部及び水 / 0.01重量部を混合し、90℃で2時間加熱攪拌を行ない、得られた嵩高のゲル状物質を常法により加圧脱水成形したのちオートクレーブ中で15  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、200℃で6時間処理した。得られた成形体を約5×5×5 cmに切断し、50℃で乾燥し、珪藻カルシウム(ゾノライト)担体(比重0.85、曲げ強度30  $\text{kg}/\text{cm}^2$ )を得た。

この担体20 gを硫酸銅2鉄 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) / 2 gを含有する水溶液20 ml中に約1

時間浸漬したのち取出し、230℃で5時間乾燥し、硫酸銅2鉄担持量3.5重量%の触媒を調製した。

この触媒20 gを内径2.5 cmのバイレツクス(商標)の反応管に充填し、 $\text{NOx}$  / 1000 ppm、 $\text{NOx}$  / 1000 ppm、アンモニア / 5000 ppm、二酸化炭素 / 0.5容量%、水蒸気 / 2容量%、酸素 / 0.5容量%及び換り空気の組成を有するガスを50 / 1000  $\text{hr}^{-1}$  で流通させ、各触媒層における $\text{NOx}$ 分解率を次式によつて求めた。

$$\text{NOx分解率}(\%) = \frac{[\text{NOx}_{\text{in}}] - [\text{NOx}_{\text{out}}]}{[\text{NOx}_{\text{in}}]} \times 100$$

但し、 $[\text{NOx}_{\text{in}}]$  … 反応管入口における $\text{NOx}$ 濃度

$[\text{NOx}_{\text{out}}]$  … 反応管出口における $\text{NOx}$ 濃度

結果は表1に示す。

実施例2

普通珪アルトランドセメント ( $\text{SiO}_2$ ; 21.7%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3.3%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3.1%,  $\text{CaO}$ ; 69.4%,

MgO : 1.4%,  $\text{BaO}$  : 1.7%, 焼失損失 : 0.8% ) を重量部、実施例1で使用したものと同じ組成の珪酸土 : 重量部、解熱したクリングイ石解 : 重量部及び水 : 1000重量部を混合攪拌して均一なスラリーとし、これを100℃で2時間加熱してゲル化させ、次いで抄造機にてシート状に脱水成形した。これを100℃/mの蒸気圧で約3時間蒸熱したのち約 : 重量部× : 重量部に切斷し、100℃で乾燥して珪酸カルシウム(トバモライト)担体(比重0.9、曲げ強度 : 重量部/m)を得た。この担体 : 重量部を使用し、硫酸第2鉄の担持率を : 重量部に変更した以外は実施例1と同様に触媒を調製し、実施例1と同様の反応条件で $\text{NOx}$ の分解反応を行なった。結果は表-1に示す。

実施例2

実施例1で得られた担体 : 重量部を硫酸バナジル( $\text{VOO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) : 重量部を含む約 : 重量部の水溶液中に1時間乾燥したのち取出し、次いで : 重量部で2時間乾燥を行ない硫酸バナジルの担持量

: 重量部の触媒を調製した。

この触媒 : 重量部を使用して実施例1と同様に $\text{NOx}$ の分解反応を行ない、表-1に掲げる結果を得た。

実施例3

実施例2で得られた担体 : 重量部を使用し、実施例2と同様に硫酸バナジルを担持して担持率 : 重量部の触媒を得た。この触媒 : 重量部を使用して実施例1と同様に $\text{NOx}$ の分解反応を行なった。結果は表-1に示す。

実施例4

実施例1で得られた担体 : 重量部を硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) : 重量部を含む約 : 重量部の水溶液中に1時間乾燥したのち取出し、 : 重量部で2時間乾燥及び焼成を行ない、硫酸銅担持率 : 重量部の触媒を調製した。得られた触媒を用いて実施例1と同様に $\text{NOx}$ の分解反応を行なった。結果は表-1に示す結果を得た。

実施例5

硫酸銅の代わりに硫酸クロム( $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ ・

$10\text{H}_2\text{O}$ ) : 重量部を使用し、担持量を : 重量%とした以外は実施例2と同様に触媒を行なった。結果は表-1に示す。

表-1

実施例	担持量 (%)	反応温度 (℃)	分解率 (%)
1	2.0	200	50.0
		300	43.5
		350	74.7
		370	83.3
		400	88.9
2	1.7	200	25.5
		300	47.9
		350	80.6
		370	84.9
		390	90.2
3	2.0	200	47.5
		300	81.5
		350	63.9
		370	73.3
		400	77.5
4	1.8	200	28.5
		300	57.5
		350	62.5
		370	67.5
		400	74.5
5	2.0	200	25
		300	44
		350	43
		370	67
6	2.0	200	40
		300	62
		350	90
		370	62

第1頁の続き

の発明者 斎藤準二

町田市小川二丁目10番2号

同 兼子隆雄

横浜市緑区美しが丘四丁目19番

10